

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-157939

(43) 公開日 平成11年(1999) 6 月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/584
35/64

C 0 4 B 35/58
35/64

1 0 2 D
F

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-334912

(22) 出願日 平成9年(1997)11月18日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 須藤 政彦 (外1名)

(71) 出願人 591045482

新エネルギー・産業技術総合開発機構

東京都豊島区東池袋3丁目1番1号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 須藤 政彦

(72) 発明者 烏山 素弘

愛知県春日井市中央台6丁目3番地の1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ケイ素用低温焼結助剤および焼結方法

(57) 【要約】

【課題】 窒化ケイ素用低温焼結助剤および焼結方法を提供する。

【解決手段】 酸化アルミニウムと酸化イットリウムの重量比が2:3から1:4の範囲にあり、かつ酸化アルミニウムと酸化マグネシウムの重量比が1:1から4:1の範囲で混合されたマイクロ波焼結用窒化ケイ素セラミックス焼結助剤、および低い焼結温度で、窒化ケイ素柱状結晶を成長させて、強度、破壊靱性ともに高い、窒化ケイ素セラミックスを製造する方法であって、上記の焼結助剤を窒化ケイ素粉末に3から15重量%加え、適宜の方法で成型した成形体を、常圧窒素雰囲気下、1500から1750℃の温度でマイクロ波を用いて焼結することを特徴とする窒化ケイ素セラミックスの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化アルミニウムと酸化イットリウムの重量比が2:3から1:4の範囲にあり、かつ酸化アルミニウムと酸化マグネシウムの重量比が1:1から4:1の範囲で混合されたマイクロ波焼結用窒化ケイ素セラミックス焼結助剤。

【請求項2】 酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化マグネシウムが重量比で2:5:1を最適とする割合で混合されたマイクロ波焼結用窒化ケイ素セラミックス焼結助剤。

【請求項3】 低い焼結温度で、窒化ケイ素柱状結晶を成長させて、強度、破壊靱性ともに高い、窒化ケイ素セラミックスを製造する方法であって、請求項1の焼結助剤を窒化ケイ素粉末に3から15重量%加え、適宜の方法で成型した成形体を、常圧窒素雰囲気下、1500から1750℃の温度でマイクロ波を用いて焼結することとを特徴とする窒化ケイ素セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化ケイ素セラミックスのマイクロ波焼結用焼結助剤および焼結方法に関するものであり、さらに詳しくは、窒化ケイ素セラミックスの焼結温度を低下させるとともに、窒化ケイ素柱状結晶の成長を促進する作用を有する窒化ケイ素セラミックスのマイクロ波焼結用焼結助剤および当該焼結助剤を用いて窒化ケイ素セラミックスを低温焼結する方法に関するものである。本発明は、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等の熱機関や線引きダイス等の強度と靱性が要求される機械構造用部材となる窒化ケイ素セラミックスのマイクロ波焼結による製造方法として有用である。本発明は、従来の窒化ケイ素セラミックスの高靱化法であるガス圧焼結法や種結晶添加法と比較して、簡便で、経済的に優れた窒化ケイ素セラミックスの高靱化方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】エンジニアリングセラミックスは、耐熱性や耐食性の観点から高温構造材料や摺動用部材として利用されている。エンジニアリングセラミックスをより広く、一般的な機械構造用材料として普及させるためには、製造コストの低減と微構造制御による特性の向上を図ることが必要である。従来、高靱化窒化ケイ素セラミックスの焼結は、窒化ケイ素粉末に、酸化アルミニウムと酸化イットリウム等の希土類酸化物からなる焼結助剤を加え、10気圧以上の窒素雰囲気下で、1850℃以上の温度で焼結されてきた。

【0003】一般に、窒化ケイ素セラミックスの破壊靱性を高めるためには、100気圧以上の高い窒素ガス圧を加えて窒化ケイ素の分解を抑制しながら1900℃以上の高温で焼結することにより、柱状に発達した窒化ケイ素結晶から成る組織を形成させるガス圧焼結法、ある

いは微細な窒化ケイ素粉末に1から2μmの窒化ケイ素単結晶を加え焼結する種結晶添加法が知られている。

【0004】例えば、Am. Ceram. Soc. Bull., 65[9]1311-1315(1986)においては、 α -Si₃N₄ 原料にアルミナー希土類酸化物を焼結助剤として添加し、20~40気圧窒素中、2000℃で焼成を行うことにより、破壊靱性9MPa・m^{1/2}程度の窒化ケイ素焼結体を、また、J. Am. Ceram. Soc., 76[7]1892-1894(1993)においては、 β -Si₃N₄ 原料にY₂O₃-Nd₂O₃を焼結助剤とし添加し、100気圧の窒素中、2000℃で2~8時間焼成を行うことにより、破壊靱性8.5~10.3MPa・m^{1/2}の窒化ケイ素焼結体を得ている。また、J. Am. Ceram. Soc., 77[7]1857-1862(1994)においては、予め形態を制御した単結晶 β -窒化ケイ素柱状粒子を窒化ケイ素原料に種結晶として添加し、異方粒成長する β -窒化ケイ素柱状粒子の形と大きさを制御することを試みて、強度900~1000MPa、破壊靱性8.2~8.6MPa・m^{1/2}の比較的高強度、高靱性の窒化ケイ素焼結体を得ることに成功している。

【0005】さらに、例えば、窒化ケイ素粉末に、長軸と短軸のアスペクト比の平均が1.5以上10以下で短軸の平均径が0.5μm以上10μm以下の β 型窒化ケイ素種結晶を0.1重量%以上20重量%以下添加し、これに、酸化物あるいは窒化物の焼結助剤を添加して混合粉末を作り、成形後、1600℃以上2100℃以下の温度で焼結する窒化ケイ素焼結体の製造方法（特開平8-34670号公報）、等が提案されている。

【0006】しかしながら、ガス圧焼結法では、高い窒素ガス圧下で焼結を行うために複雑で高価なガス圧焼結炉を使用しなければならないのみならず、製造される窒化ケイ素セラミックスの破壊靱性は向上するものの強度が低下する欠点がある。また、種結晶添加法は、10気圧程度の窒素ガス圧下で焼結する通常の雰囲気焼結炉を用いて製造できるものの、特殊な方法で合成された窒化ケイ素単結晶を添加して製造しなければならない、いずれの方法も窒化ケイ素セラミックスの破壊靱性を高める簡便な方法とは言い難い。

【0007】マイクロ波による焼結は、外部加熱法式の従来の焼結技術と比較して、成形体自身がマイクロ波によって発熱し、直接加熱されることから、焼成プロセスにおけるエネルギー効率の向上のみならず、成形体を構成する原料のマイクロ波吸収特性の差異を利用した選択的な加熱を行うことができ、微構造制御が可能な焼結技術となることが期待される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このような状況の中で、焼結温度を低下させ製造設備や製造コストを低減させるために、低温で液相を生成する種々の焼結助剤が検討されてきたが、焼結温度の低下によって窒化ケイ素柱状結晶の成長が十分に進まないために、製造された焼結

体は強度は高いものの、窒化ケイ素セラミックスの特徴である破壊靱性が高いものは製造できなかった。

【0009】本発明者らは、代表的なエンジニアリングセラミックスである窒化ケイ素セラミックスについて、マイクロ波加熱による組織制御と機械特性の向上について鋭意研究を進める中で、マイクロ波加熱法により、従来の雰囲気炉による処理と比較してマトリックス中の β -窒化ケイ素柱状結晶が良く発達し、ガス圧焼結法や種結晶添加法等の既存の高靱性窒化ケイ素セラミックスの合成より簡便に靱性の高い焼結体を得られることを見出した。かかる状況の中で、発明者らは、マイクロ波によって拡散律速となっている結晶面の成長が促進されるとの発明者らの発見をもとに、さらに、マイクロ波加熱に適した低温焼結助剤の探索を行い、通常の窒化ケイ素セラミックス用焼結助剤にマグネシアを特定の割合で混合することで焼結温度が低下し、しかも、強度、破壊靱性ともに高い窒化ケイ素セラミックスが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、焼結助剤として、一般的な窒化ケイ素の焼結助剤である酸化アルミニウムと酸化イットリウムから形成される液相の生成温度を低下させる酸化マグネシウムの添加およびマイクロ波による窒化ケイ素長柱状結晶成長の促進を行わせることによって、焼結温度が従来の方法と比較して100から350℃低いにもかかわらず強度、破壊靱性ともに高い、窒化ケイ素セラミックスの焼結方法を確立した。本発明の目的は、窒化ケイ素セラミックスの焼結温度を低下させると共に、窒化ケイ素柱状結晶の成長を促進する焼結助剤ならびに焼結方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 酸化アルミニウムと酸化イットリウムの重量比が2:3から1:4の範囲にあり、かつ酸化アルミニウムと酸化マグネシウムの重量比が1:1から4:1の範囲で混合されたマイクロ波焼結用窒化ケイ素セラミックス焼結助剤。

(2) 酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化マグネシウムが重量比で2:5:1を最適とする割合で混合された上記(1)のマイクロ波焼結用窒化ケイ素セラミックス焼結助剤。

(3) 低い焼結温度で、窒化ケイ素柱状結晶を成長させて、強度、破壊靱性ともに高い、窒化ケイ素セラミックスを製造する方法であって、上記(1)の焼結助剤を窒化ケイ素粉末に3から15重量%加え、適宜の方法で成型した成形体を、常圧窒素雰囲気下、1500から1750℃の温度でマイクロ波を用いて焼結することを特徴とする窒化ケイ素セラミックスの製造方法。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳細に説明する。本発明により窒化ケイ素焼結体を作製する

に、まず、窒化ケイ素原料粉末に所定量の焼結助剤を添加する。窒化ケイ素原料は α 型、 β 型、あるいは非晶質のいずれの結晶系のものを用いても良いが、平均粒径0.5 μ m以下の微粉末を用いることが望ましい。焼結助剤としては、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO が使用される。

【0012】これら焼結助剤の組み合わせは、これらを、酸化アルミニウムと酸化イットリウムの重量比が2:3から1:4の範囲にあり、かつ酸化アルミニウムと酸化マグネシウムの重量比が1:1から4:1の範囲で混合すること、好適には、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO を重量比で2:5:1を最適とする割合で混合することが望ましく、また、添加量は、試料が相対密度97%以上に緻密化されるように選択されることが望ましく、好適には、焼結中に窒化ケイ素を柱状に異方粒成長させるために、焼結助剤を窒化ケイ素粉末に3から15重量%加えることが望ましい。

【0013】これらの原料の混合に当たっては、粉体の混合あるいは混練に用いられる通常の機械を使用することができる。この場合は、湿式、乾式のどちらでもよいが、望ましくは湿式において混合される。湿式混合においては、水、メタノール、エタノール、トルエンなどの溶剤が用いられるが、窒化ケイ素の酸化を抑えるために有機溶媒を用いることが望ましい。有機溶剤を用いた場合はソルビタンモノオレートなどの分散剤を用いることにより効果的に混合を行うことができる。

【0014】次に、上述のようにして得られた混合スラリーは、適量の有機バインダーを添加混合した後、ドクターブレード法等によるシート成形、あるいは押出し成形を用いて生成形体に成形される。また、混合スラリーを乾燥して得た混合粉末から金型成形法や静水圧成形法等によっても生成形体が作製される。次に、上記生成形体は、必要により、通常の焼成方法、すなわち、まず600~800℃程度の温度で仮焼を行い、成形バインダーを加熱除去した後、マイクロ波焼結炉で熱処理を行い、焼結体を作製する。

【0015】上記マイクロ波加熱による焼結方法は、焼結助剤を加えて成形した成形体を常圧窒素雰囲気下で30分から2時間、1500℃から1750℃の温度で焼結する方法が好適なものとして例示される。

【0016】本発明においては、通常の窒化ケイ素の焼結が10気圧程度で行われるのに比べて、常圧窒素雰囲気下、1500℃から1750℃の温度で、マイクロ波加熱のみで焼結が可能である。

【0017】窒化ケイ素セラミックスは、焼結助剤の反応によって生成される液相への溶解-析出過程を経て焼結が進む。その際に、柱状に発達した β -窒化ケイ素と微細なマトリクス β -窒化ケイ素が互いに絡み合った組織を形成することで、強度、靱性ともに優れた材料となる。

【0018】本発明の方法により焼結した窒化ケイ素セラミックスは、 β -窒化ケイ素の柱状結晶が選択的に成長し、その結果 β -窒化ケイ素の柱状結晶が相互に絡み合った繊維を形成することから、強度を低下させることなく窒化ケイ素セラミックスの破壊靱性を高めることができる。本発明の方法は、従来の窒化ケイ素セラミックスの高靱化法であるガス圧焼結法や種結晶添加法と比較して、簡便で、経済的に優れた窒化ケイ素セラミックスの高靱化方法である。本発明の方法によれば、焼結温度を低下させることで焼結に要するエネルギーコストが低減されるのみならず、高温焼結では窒化ケイ素の分解を防ぐために不可欠な高圧窒素ガス雰囲気が必要とせず、常圧窒素ガス雰囲気で行うことができることから加圧焼結炉等の設備を用いることなく、高強度・高靱性窒化ケイ素セラミックスが製造できる。

【0019】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は当該実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例1

α -窒化ケイ素粉末に5wt%の酸化イットリウムと2wt%の酸化アルミニウム、1wt%酸化マグネシウムを加え成形した成形体を、1気圧窒素雰囲気下で、28GHzのマイクロ波により1600℃で2時間焼結した。このものは、破壊靱性 $8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、強度820MPaの窒化ケイ素焼結体であった。

【0020】実施例2

実施例1と同様にして作製した成形体を、1気圧窒素雰囲気下で、28GHzのマイクロ波により1700℃で2時間焼結した。このものは、破壊靱性 $9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、強度920MPaの窒化ケイ素焼結体であった。

【0021】参考例1

実施例1と同様にして作製した成形体を、1気圧の窒素雰囲気下、1600℃で抵抗加熱雰囲気炉により2時間焼結した。このものは、気孔が残留し緻密質窒化ケイ素焼結体とならなかった。

【0022】参考例2

参考例1と同様にして、1気圧の窒素雰囲気下、1750℃で抵抗加熱雰囲気炉により2時間焼結した。このものは、破壊靱性 $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、強度850MPaの窒化ケイ素焼結体であった。

10 【0023】参考例3

参考例1と同様にして、10気圧の窒素雰囲気下、1850℃で抵抗加熱雰囲気炉により2時間焼結した。このものは、破壊靱性 $7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、強度700MPaの窒化ケイ素焼結体であった。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、焼結温度を低下させることで焼結に要するエネルギーコストが低減されるのみならず、高温焼結では窒化ケイ素の分解を防ぐために不可欠な高圧窒素ガス雰囲気が必要とせず、常圧窒素ガス雰囲気で行うことができることから加圧焼結炉等の設備を用いることなく、高強度・高靱性窒化ケイ素セラミックスが製造できる。さらに、粒界相が選択的に加熱されることから、常圧における窒化ケイ素の分解温度以下でも窒化ケイ素結晶の結晶成長が起こるために、高い窒素ガス圧を加えて窒化ケイ素の分解を防いだり、結晶成長の核となる窒化ケイ素単結晶を加えることなく、柱状に発達した窒化ケイ素セラミックス組織を形成させることができる。

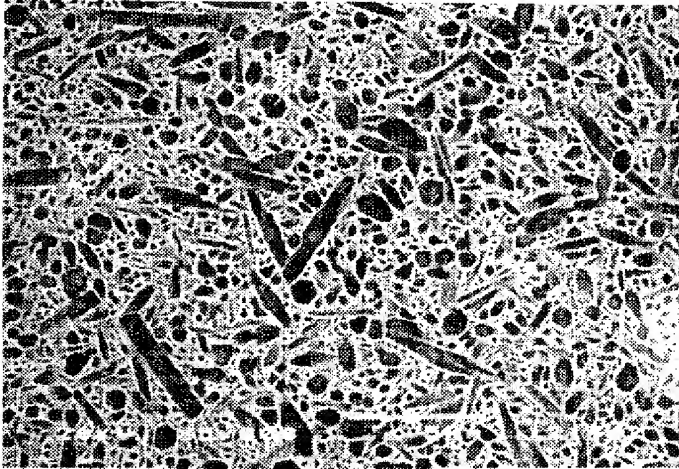
【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明の一実施例の実施例2に示した方法でマイクロ波焼結を行った窒化ケイ素の焼結組織を示す。

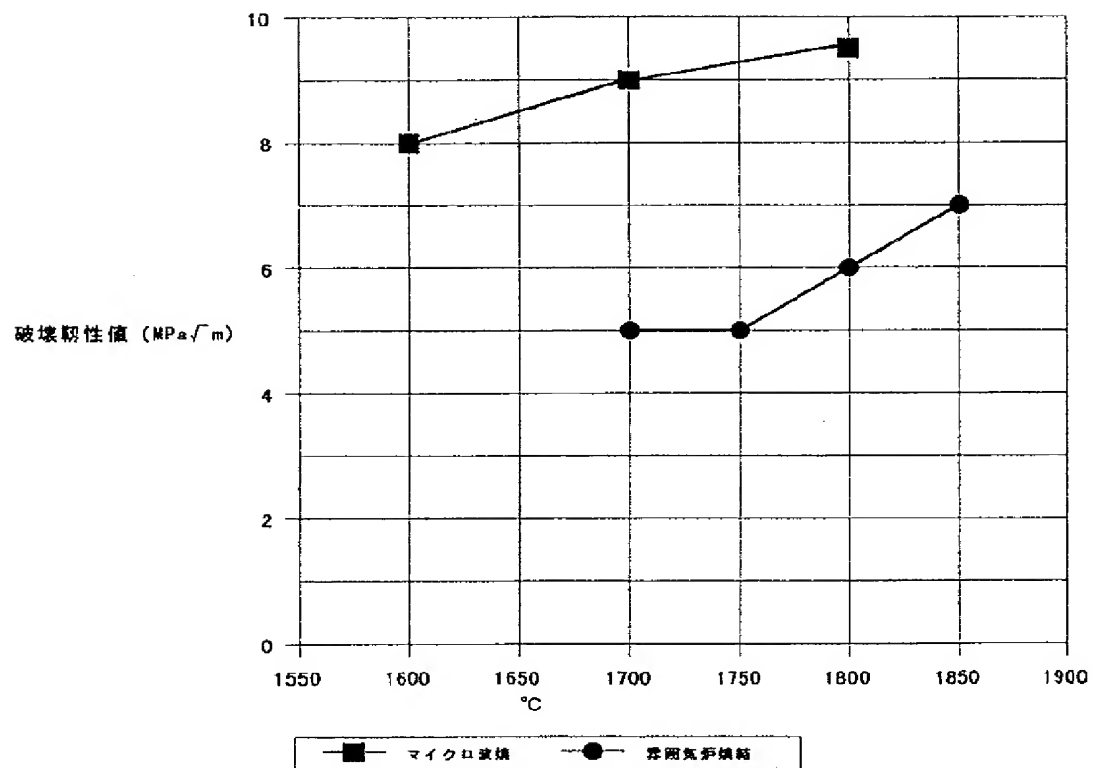
【図2】マイクロ波焼結による破壊靱性の変化を示す。

【図1】

図面代用写真



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 平尾 喜代司
愛知県名古屋市北区名城 2 丁目 2 番地 6
- 36 号

(72)発明者 渡利 広司
愛知県小牧市城山 1 丁目 5 番地の 1 サン
ハイツ F 棟 306

(72)発明者 マヌエル イー ブリト
愛知県名古屋市千種区北千種 3 丁目 2 番地
の 4 千種東住宅 17-302 号

(72)発明者 廣田 正行
愛知県名古屋市北区平手町 1 丁目 31 番地の
1 リバーパレス 101 号

(72)発明者 マリア バレシロス
愛知県名古屋市千種区北千種 3 丁目 2 番地
の 4 千種東住宅 17-302 号

DERWENT-ACC-NO: 1999-400023

DERWENT-WEEK: 200112

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Silicon nitride ceramic sintering
auxiliary agent for microwave sintering
has alumina, yttria and magnesia
sintering aids

INVENTOR: HIRAO K; HIROTA M ; MANUEL ; MARIA B ;
TORIYAMA M ; WATARI K

PATENT-ASSIGNEE: AGENCY OF IND SCI &
TECHNOLOGY[AGEN] , SHIN
ENERGY SANGYO GIJUTSU SOGO
KAIHATSU[SHINN]

PRIORITY-DATA: 1997JP-334912 (November 18, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 11157939 A	June 15, 1999	JA
JP 3127225 B2	January 22, 2001	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL- NO	APPL- DATE
JP 11157939A	N/A	1997JP- 334912	November 18, 1997
JP 3127225B2	Previous Publ	1997JP- 334912	November 18, 1997

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C04B35/584 20060101
CIPS	C04B35/64 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11157939 A**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - The auxiliary agent has aluminum oxide and yttrium oxide in the weight ratio of 2:3 to 1:4. Aluminum oxide and magnesium oxide are mixed in the ratio of 1:1 to 4:1.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacturing method of silicon nitride ceramic.

USE - For microwave sintering of silicon nitride ceramics used in manufacture of strong structural elements of gasoline, diesel engines, drawing dies and various machinery.

ADVANTAGE - The energy cost is reduced since an indispensable high pressure nitrogen gas atmosphere is not needed to prevent decomposition of silicon nitride. A high strength and tough silicon nitride ceramics can be manufacture, without using pressure application sintering furnace. The grain boundary phase is heated selectively, to enhance crystal growth in normal pressure.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: SILICON NITRIDE CERAMIC
SINTER AUXILIARY AGENT
MICROWAVE ALUMINA YTTRIA
MAGNESIA AID

DERWENT-CLASS: L02

CPI-CODES: L02-A04; L02-G; L02-H02B2;

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-
NUMBERS:** ; 1510U ; 1544U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1999-118093